



# Entropie : 2<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique

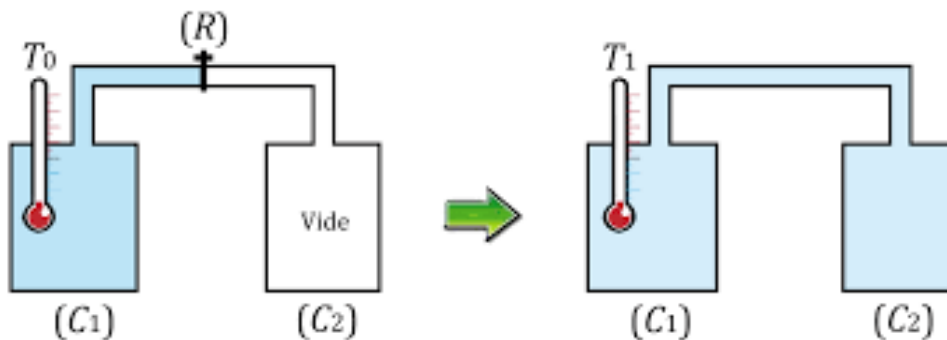
Le premier principe s'appuie sur un concept fondamental : l'énergie. **L'énergie totale d'un système fermé est une grandeur conservative.**

L'observation courante nous montre que toute évolution est irréversible : on ne peut pas inverser le sens d'écoulement du temps.

## I. Insuffisance du 1<sup>er</sup> principe

### 1. Mise en évidence

#### 1.1 Détente de Joule Gay-Lussac



On ouvre le robinet : le gaz occupe tout l'espace offert.

[https://phet.colorado.edu/sims/html/diffusion/latest/diffusion\\_fr.html](https://phet.colorado.edu/sims/html/diffusion/latest/diffusion_fr.html)

Système : {gaz + vide } contenu dans  $(C_1) + (C_2)$



- Système macroscopiquement au repos :  $\Delta U = W_{nc, ext} + Q$
- Système calorifugé :  $Q = 0$
- $W_{nc, ext} = W_p = 0$  car système rigide

D'après le 1<sup>er</sup> principe :  $\Delta U = 0$ .

Ce bilan est valable quel que soit le sens de la transformation pourtant la transformation inverse est IMPOSSIBLE, la transformation étudiée est irréversible. Aucune loi vue jusqu'ici ne permet de dire que ce phénomène peut se produire dans un sens et pas dans l'autre.

#### 1.2 Transferts thermiques

Si on plonge un caillou de 1 kg chauffé par le soleil à 20°C dans un lac à 10°C, le caillou va se refroidir de 20°C à 10°C, sa capacité thermique massique est de  $c = 790 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ .



Le transfert thermique se fait spontanément du corps chaud vers le corps froid.

La transformation inverse est IMPOSSIBLE, la transformation est irréversible.

Là encore, le 1<sup>er</sup> principe ne permet pas de prévoir l'irréversibilité d'un tel transfert thermique.

## 2. Phénomènes irréversibles

Une transformation est réversible s'il est possible de ramener exactement dans son état initial à la fois le système et le milieu extérieur. **Une transformation réversible est une limite idéale jamais atteinte dans la réalité. Elle suppose notamment l'absence totale de tout phénomène dissipatif ou de diffusion.**

### Les causes d'irréversibilité

Tout **phénomène dissipatif** est source d'irréversibilité : les **frottements** fluide ou solide, l'effet Joule dans un conducteur ohmique...

Toute **hétérogénéité** provoque une évolution irréversible :

- Une hétérogénéité **de température** provoque des flux thermiques irréversibles des zones de haute température vers les zones de plus basse température (phénomène de diffusion thermique).
- Une hétérogénéité **de pression** de part et d'autre d'une paroi mobile sans frottement, entraîne le déplacement de la paroi jusqu'à ce que les pressions soient égales.
- Une hétérogénéité **de concentration** provoque un déplacement de molécules des zones de forte concentration vers les zones de plus faible concentration (phénomène de diffusion moléculaire).

**Il est nécessaire d'introduire une nouvelle grandeur macroscopique permettant de prévoir l'évolution spontanée d'un système.**

## II. L'entropie

### 1. Deuxième principe de la thermodynamique

À tout système fermé, on peut associer une **fonction d'état extensive S**, appelée **entropie**, telle que sa variation lors d'une transformation d'un état d'équilibre initial vers un état d'équilibre final, soit :

$$\Delta S = S^e + S^c$$

■  **$S^c$  est l'entropie créée :**

Elle est **nulle lors d'une transformation réversible** :  $S^c_{\text{rév}} = 0$

Elle est **positive lors d'une transformation irréversible** :  $S^c_{\text{irrév}} > 0$

■  **$S^e$  est l'entropie échangée** :  $S^e = \int \frac{\delta Q}{T_s}$  avec  $\delta Q$  le transfert thermique élémentaire reçu par le système et  $T_s$  la température de la surface du système à travers laquelle s'effectue ce transfert thermique.

L'entropie a les dimensions d'une énergie divisée par une température, *unité SI* :  $\text{J.K}^{-1}$

*L'entropie n'est pas une grandeur conservative à cause du terme de création non nul.*

*S est une fonction d'état donc  $\Delta S$  ne dépend que de l'état d'équilibre initial et de l'état d'équilibre final et est indépendante de la transformation subie par le système pour passer de l'un à l'autre, contrairement à  $S^e$  et  $S^c$  qui dépendent de la transformation, tout comme  $W^{nc,ext}$  et  $Q$*

*En conséquence, on doit noter les variations infinitésimales  $dS$  et  $\delta S^e, \delta S^c$ .*

**Méthode :**

- On exprime  $\Delta S$  selon la nature du système (voir suite).
- On détermine  $S^e$  en calculant le transfert thermique  $Q$  à l'aide du premier principe.
- L'entropie créée  $S^c$  n'est pas connue a priori (sauf cas réversible). On la déduit de la relation  $S^c = \Delta S - S^e$ .

Pour le premier principe, on avait pu fournir une interprétation microscopique de l'énergie interne. Il existe une interprétation statistique de l'entropie : **l'entropie mesure le manque d'information que l'on possède sur un système. Plus un système est "désordonné" plus son entropie augmente.**

*Exemple : Une mole de solide cristallin aura une entropie plus faible qu'une mole de gaz.*

## 2. Cas particuliers

### 2.1 Système en contact avec un thermostat

Un thermostat est un système fermé susceptible d'échanger de l'énergie par transfert thermique et dont la température reste constante et uniforme quel que soit le transfert thermique réalisé (système de capacité thermique infini, en pratique de très grande taille). *Exemple : le lac pour le caillou (I.1.2)*

**Si le système est en évolution monotherme au contact d'un thermostat alors on prendra  $T_s$  égale à la température du thermostat :**

$$S^e = \frac{Q}{T_s}$$

où  $Q$  se calcule à l'aide du 1<sup>er</sup> principe

En présence de plusieurs thermostats, on somme les entropies échangées avec chacun de thermostat. *Exemple : dans le cas d'une vitre qui sépare l'intérieur d'une habitation où règne une température  $T_1$  de l'extérieur où la température est  $T_2$ , avec  $Q_1$  le transfert thermique reçu par la vitre depuis l'intérieur et  $Q_2$  celui reçu par la vitre depuis l'extérieur, l'entropie échangée est*

$$S^e = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}.$$

### 2.2 Système isolé

Un système isolé n'échange ni matière, ni énergie avec l'extérieur. L'entropie échangée est donc nulle et  $\Delta S = S^c \geq 0$

**L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter. Elle est maximale à l'équilibre thermodynamique.**

### 2.3 Transformation adiabatique réversible

Au cours d'une transformation **adiabatique**  $Q = 0$  donc  $S^e = 0$ .

Dans le cas particulier, d'une transformation **réversible**  $S^c = 0$ .

**Au cours d'une transformation adiabatique réversible l'entropie ne varie pas : une transformation adiabatique réversible est isentropique.**

### III. Expression de la variation d'entropie

#### 1. Entropie d'un gaz parfait

On considère  $n$  moles de GP. Les capacités thermiques  $C_v$  et  $C_p$  sont supposées indépendantes de la température (lois de Joule) et donc le coefficient  $\gamma$  est indépendant de la température.

##### 1.1 Expression

L'entropie d'un gaz parfait peut s'exprimer à partir des variables  $T$  et  $V$  :

$$S = C_v \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} + S_0$$

où  $S_0$  correspond à l'entropie de  $n$  mol gaz pour  $T = T_0$  et  $V = V_0$ .

Il existe d'autres expressions utilisant les variables  $P$  et  $V$  ou  $P$  et  $T$ , il suffit de connaître  $PV = nRT$  pour changer de variables.



Donner l'expression de  $S$  pour un gaz parfait avec les variables  $T$  et  $P$ , on pourra faire apparaître  $C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$ .

##### 1.2 Variation d'entropie

**La variation d'entropie d'un gaz parfait entre un état initial et un état final est :**

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$



**Bilan entropique de la détente de Joule Gay Lussac d'un gaz parfait :**

Variation d'entropie :

Entropie échangée :

Entropie créée :

##### 1.3 Transformation réversible adiabatique (isentropique) : lois de Laplace



À partir de la variation d'entropie dans un cas isentropique, on peut démontrer une des lois de Laplace  $TV^{\gamma-1} = \text{Cte}$  puis avec la loi des gaz parfait les deux autres  $PV^\gamma = \text{Cte}$  et  $P^{1-\gamma}T^\gamma = \text{Cte}$ .

$$T_f V_f^{\gamma-1} = T_i V_i^{\gamma-1} \quad \Leftrightarrow \quad TV^{\gamma-1} = \text{Cte}$$

$$P_f V_f^\gamma = P_i V_i^\gamma \quad \Leftrightarrow \quad PV^\gamma = \text{Cte} \text{ (seule à retenir)}$$

$$P_f^{1-\gamma} T_f^\gamma = P_i^{1-\gamma} T_i^\gamma \quad \Leftrightarrow \quad P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{Cte}$$

## 2. Entropie d'une phase condensée

On considère  $n$  moles de corps pur de masse  $m$  sous une phase condensée supposée indilatable et incompressible. La capacité thermique  $C$  est supposée indépendante de la température.

$$S = C \ln \frac{T}{T_0} + S_0$$

**La variation d'entropie d'une phase indilatable et incompressible entre un état initial et un état final est :**

$$\Delta S = C \ln \frac{T_f}{T_i}$$



### Bilan entropique du refroidissement du caillou dans le lac :

Variation d'entropie :

Entropie échangée :

Entropie créée :

## 3. Variation d'entropie lors d'un changement d'état

On définit  $\Delta_{1 \rightarrow 2} s(T)$  l'entropie massique de changement d'état de la phase (1) à la phase (2) par :

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} s(T) = s_2(T) - s_1(T)$$

- $s_1(T)$  l'entropie massique du corps pur dans la phase (1) à la température  $T$ , sous la pression d'équilibre  $P_{eq}(T)$ .
- $s_2(T)$  l'entropie massique du corps pur dans la phase (2) à la température  $T$ , et à la pression d'équilibre  $P_{eq}(T)$ .

**Il existe une relation simple entre l'entropie de changement d'état et l'enthalpie de changement d'état :**

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} s(T) = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} h(T)}{T}$$

- $s_{liquide} < s_{gaz}$  (« le gaz est plus désordonnée que le liquide ») donc l'entropie massique de vaporisation est positive ainsi que l'enthalpie massique de vaporisation  $\Delta h_{vap} > 0$ .
- $s_{solide} < s_{gaz}$  donc l'entropie massique de sublimation est positive ainsi que l'enthalpie massique de sublimation  $\Delta h_{sub} > 0$ .
- $s_{solide} < s_{liquide}$  donc l'entropie massique de fusion est positive ainsi que l'enthalpie massique de fusion  $\Delta h_{fus} > 0$ .

$$s_{solide} < s_{liquide} < s_{gaz} \text{ et } h_{solide} < h_{liquide} < h_{gaz}$$